

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-158614

(43)Date of publication of application : 19.06.1990

(51)Int.Cl.

C08F265/10
// C08F 20/52

(21)Application number : 63-312794

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 13.12.1988

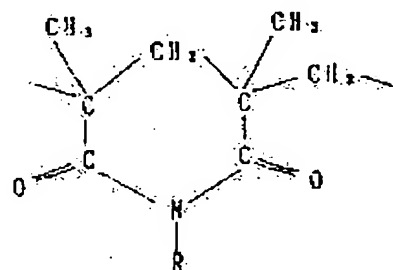
(72)Inventor : SASAKI ISAO
NISHIDA KOJI
FUJIMOTO MASAHARU

(54) METHACRYLIMIDE-CONTAINING RESIN POLYMER AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title polymer having excellent compatibility or miscibility with other thermoplastic polymer by grafting a polymer composed of an ethylene based monomer to a methacrylimide ring-containing polymer.

CONSTITUTION: The aimed polymer obtained by grafting (B) a polymer composed of an ethylene based monomer to (A) a polymer consisting of 5-100wt.% methacrylimide ring-containing unit expressed by the formula (R is H or 1-20C aliphatic, aromatic or alicyclic hydrocarbon) and 0-95wt.% unit led from ethylene based monomer. The above-mentioned polymer is preferably obtained by forming a graft active point by reaction of the polymer A with an allyl alcohol, etc., and subjecting the ethylene based monomer to graft polymerization in the presence of the resultant graft active point-retaining polymer. The polymer A is obtained e.g. by imidizing methyl methacrylate homopolymer with a compound expressed by the formula R-NH₂.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

平2-158614

⑤Int. Cl.⁵
C 08 F 265/10
// C 08 F 20/52

識別記号
MQM
MNJ

庁内整理番号
7142-4 J
8620-4 J

⑬公開 平成2年(1990)6月19日

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全19頁)

⑭発明の名称 メタクリルイミド含有樹脂重合体およびそれを含む熱可塑性樹脂組成物

⑮特 願 昭63-312794

⑯出 願 昭63(1988)12月13日

⑰発明者	笹 木 勲	広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑰発明者	西 田 耕 二	広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑰発明者	藤 本 雅 治	広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑱出願人	三菱レイヨン株式会社	東京都中央区京橋2丁目3番19号
⑲代理人	弁理士 青 木 朗	外4名

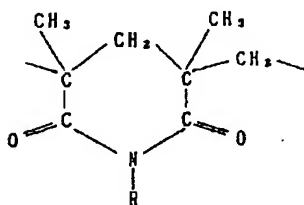
明 細 書

1. 発明の名称

メタクリルイミド含有樹脂重合体および
それを含む熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)



(I)

(式中、Rは水素原子または炭素数1～20の脂肪族、芳香族もしくは脂環族炭化水素基を表す)で示されるメタクリルイミド環含有構造単位5～100重量%およびエチレン性単量体から導かれる構造単位0～95重量%からなる重合体(A)に、少なくとも一種のエチレン性単量体からなる重合体がグラフトされてなるメタクリルイミド含有樹脂重合体。

2. メタクリルイミド環含有構造単位を含有する重合体(A)にグラフト活性点を形成させた熱可塑性重合体(B)の存在下に、少なくとも一種のエチレン性単量体をグラフト重合してなる特許請求の範囲第1項記載のメタクリルイミド含有樹脂重合体。

3. グラフト活性点が(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基の中から選ばれた官能基である特許請求の範囲第2項記載のメタクリルイミド樹脂重合体。

4. グラフトされる重合体を構成するエチレン性単量体が、(メタ)アクリル酸エステル、芳香族炭化水素系ビニル単量体、シアノ基含有ビニルまたはビニリデン系単量体、塩素基含有ビニルまたはビニリデン系単量体、およびマレイン酸誘導体の中から選ばれる特許請求の範囲第1項記載のメタクリルイミド含有樹脂重合体。

5. 特許請求の範囲第1項、第2項または第4項記載のメタクリルイミド含有重合体1～99重量%と、少なくとも一種の他の熱可塑性重合体

99～1重量%からなる熱可塑性樹脂組成物。

6. 熱可塑性重合体がスチレン／アクリロニトリル共重合体またはABS樹脂重合体である特許請求の範囲第5項記載の熱可塑性樹脂組成物。

7. 熱可塑性重合体がメタクリル酸メチル重合体または(メタ)アクリル酸系多層重合体である特許請求の範囲第5項記載の熱可塑性樹脂組成物。

8. 熱可塑性重合体がスチレン重合体である特許請求の範囲第5項記載の熱可塑性樹脂組成物。

9. 熱可塑性重合体がポリフッ化ビニリデンまたはポリ塩化ビニリデンである特許請求の範囲第5項記載の熱可塑性樹脂組成物。

10. 熱可塑性重合体がポリアルキレンテレフタレートである特許請求の範囲第5項記載の熱可塑性樹脂組成物。

11. 熱可塑性重合体がポリ塩化ビニルまたは塩素化ポリ塩化ビニルである特許請求の範囲第5項記載の熱可塑性樹脂組成物。

12. 熱可塑性重合体がポリアミドである特許請求の範囲第5項記載の熱可塑性樹脂組成物。

13. 熱可塑性重合体が高衝撃性ポリスチレン及び／またはポリフェニレンオキサイドである特許請求の範囲第5項記載の熱可塑性樹脂組成物。

14. 熱可塑性重合体がビスフェノールAとイソフタル酸及び／またはテレフタル酸からなる共重合体である特許請求の範囲第5項記載の熱可塑性樹脂組成物。

15. 熱可塑性重合体が多層重合体である特許請求の範囲第5項記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は透明性及び耐熱性に優れたメタクリルイミド環構造単位含有重合体(以後略してメタクリルイミド含有重合体と称す)の性質改良、及び他の熱可塑性重合体とのブレンドに関するものである。

〔従来の技術〕

メタクリル酸メチル重合体は透明性のみならず、耐候性および機械的性質に優れるため、高性能プ

ラスチック光学材料および装飾素材として用いられ、近年では短距離光通信、光センサー等の分野で用途開発が進められている。しかしながら、メタクリル酸メチル重合体は熱変形温度が100℃前後と低いため、耐熱性を要求される分野への利用には不十分であり、耐熱性の向上に対する要求が強い。

メタクリル酸メチル重合体の耐熱性を向上させる方法として、メタクリル酸メチル重合体をイミド化する方法が知られており、例えば、(1)アクリル酸、メタクリル酸またはそれらのエステル重合体と第一級アミン、アンモニアまたは第一アミンもしくはアンモニアを発生させる化合物とを溶媒の存在下に加熱して反応させる方法(米国特許第2,146,209号、ドイツ特許第1,077,872号および同第1,242,369号)、(2)メタクリル酸メチル重合体を水の存在下で第一級アミンと反応させる方法(米国特許第3,284,425号)および(3)アクリル系重合体とアンモニアまたは第一アミンとを押出機中で反応させる方法(米国特許

第4,246,374号)が提案されている。

しかしながら、上記方法で得られるメタクリルイミド含有重合体は、他種熱可塑性重合体とブレンド成形する場合、ほとんどの他種重合体と相溶性もしくは混和性がなく、お互いの重合体の特徴を発揮できないのが現状である。

特開昭62-89705においては、メタクリルイミド含有重合体と他種熱可塑性重合体との相溶性または混和性を向上させるために、該メタクリルイミド含有重合体上にわずかに存在する酸及び酸無水物官能基を低減化することが提案されている。しかしながら、上記方法で得られたメタクリルイミド含有重合体と他種熱可塑性重合体とのブレンド体において、その相溶性及び混和性の向上はほとんど観察されないかまたは観察されたとしても実質的には不十分であるのが現状である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、前記したように従来技術の欠点を改良して、メタクリルイミド含有重合体と他

種熱可塑性重合体との相溶性または混和性に優れたメタクリルイミド含有重合体を提供するにある。さらに、他の目的は、メタクリルイミド含有重合体が本来保持する優れた耐熱性、耐候性、機械的性質及び成形性等を保持し、更に他種重合体の特徴を加味した熱可塑性樹脂組成物を提供するにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、メタクリルイミド含有重合体と他種熱可塑性重合体との相溶性または混和性を向上させるべく鋭意検討を重ねた結果、メタクリルイミド環構造単位を少なくとも5重量%含有する重合体上に少なくとも一種のエチレン性単量体からなる重合体をグラフトした熱可塑性メタクリルイミド含有重合体と、他種熱可塑性重合体とをブレンドして得られる熱可塑性樹脂組成物は、その目的を達成しうることをみだし、本発明を完成するに至った。

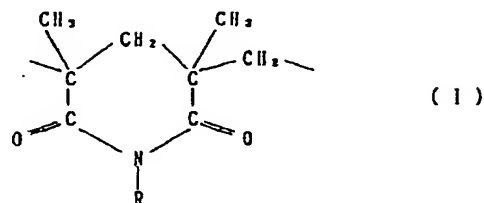
の方法によって製造することができる。例えば、“メタクリル樹脂”と次式(II)



(式中、Rは水素原子または炭素数1～20の脂肪族、芳香族もしくは脂環族炭化水素基を表す)で示される化合物(以下、「イミド化剤」と略す)の少なくとも一種を、溶媒存在下に100℃以上350℃未満の温度でかつ不活性ガスの存在下に反応させ、次いで得られた反応生成物から揮発性物質を分離除去して一般式(I)で示されるメタクリルイミド環構造単位を有するメタクリルイミド含有重合体(A)とする。

ここでいう“メタクリル樹脂”とは、固有粘度が0.01～3.0であるメタクリル酸メチル単独重合体または、メタクリル酸メチル25重量%以上、75重量%以下のメタクリル酸メチルと共重合しうるエチレン性単量体との共重合体を意味する。共重合しうるエチレン性単量体としては、例えば、メタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)、アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、

本発明は、一般式(I)



(式中、Rは水素原子または炭素数1～20の脂肪族、芳香族もしくは脂環族炭化水素基を表す)で示されるメタクリルイミド環含有構造単位5～100重量%およびエチレン性単量体から導かれる構造単位0～95重量%からなる重合体(A)に、少なくとも一種のエチレン性単量体からなる重合体がグラフトされてなるメタクリルイミド含有樹脂重合体を提供する。

本発明は、また、上記メタクリルイミド含有樹脂重合体1～99重量%と少なくとも一種の他の熱可塑性重合体99～1重量%からなる熱可塑性重合体組成物を提供する。

上記メタクリルイミド環含有重合体(A)は次

スチレン、置換スチレンおよびアクリロニトリルが挙げられる。これらのエチレン性単量体は2種以上を用いることができる。

反応において使用される溶媒は、“メタクリル樹脂”のイミド化反応を阻害するものでなければ、また部分イミド化反応の場合、メタクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エステルセグメント及び他の単量体側鎖部に変化を与えないものであれば使用できる。溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒が好ましい。また、メタノール、エタノール等の脂肪族炭化水素系アルコールも好ましい溶媒であるが、上記芳香族炭化水素系溶媒と脂肪族炭化水素系アルコールの混合溶媒は特に好ましい。

本発明に於いて一般式(II)で示されるイミド化剤としては、アンモニア、および第一級アミン類、ならびに1,3-ジメチル尿素、1,3-ジエチル尿素、1,3-ジプロピル尿素及び尿素のごとき加熱により第一級アミンを発生する化合物が挙げられる。第一級アミンとしては、アニリン、

トリイジン、トリクロロアニリンの芳香族アミン、およびメチルアミン、プロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ボルニルアミンなどの脂肪族アミンが挙げられる。耐熱性の観点からアンモニア、メチルアミンが好ましい。

イミド化反応に際し使用する不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等が挙げられるが、経済上窒素ガスが好ましい。

イミド化量は、生成する重合体中の一般式 (I) で表されるメタクリルイミド環構造単位の量が5重量%以上となるようにする。充分な耐熱性を得るにはメタクリルイミド環構造単位の量は20重量%以上が好ましく、特に、30重量%以上がより好ましい。とくにメチルアミンをイミド化剤として使用する場合は50重量%以上が好ましい。

本発明のメタクリルイミド含有樹脂重合体は、一般式 (I) で表されるメタクリルイミド環含有構造単位を所定割合含有する重合体 (A) にグラフト活性点を形成させた熱可塑性重合体 (B) の存在下に、少なくとも一種のエチレン性単量体を

好ましい。

グラフト活性点をメタクリルイミド環構造単位含有重合体 (A) に形成する反応は溶媒中または溶媒の非存在下に行うことができる。溶媒を使用する場合、溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメトキシエタン等のグリム、ジグリム系溶媒、テトラヒドロフラン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等が使用できる。これらの溶媒とともに重合体 (A) をオートクレーブ中で加熱攪拌すればよい。溶媒を使用しない方法としては、オートクレーブ中、押出機バレル中、またはニーダー中でメタクリルイミド環構造含有重合体を加熱して熔融状態で反応を実施する方法が挙げられる。所望ならば、グラフト活性点の形成反応を触媒の存在下で実施してもよい。触媒としては、グラフト活性点を形成し得る化合物との反応に触媒作用を示すが、メタクリルイミド環構造含有重合体 (A) の劣化を起こさないものが好ましい。好ましい触媒の具体例として

グラフト重合することにより得られる。上記該メタクリルイミド環構造含有重合体 (A) にグラフト活性点を形成させた熱可塑性重合体 (B) を得る具体的方法としては、例えば、該メタクリルイミド含有重合体 (A) と該グラフト活性点となりうる化合物とを、溶剤存在下または溶剤不在下に加熱攪拌して反応する方法が採られる。

上記グラフト活性点としては、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイルオキシ基およびエポキシ基の中から選ばれた官能基が好ましく、従って、グラフト活性点を形成し得る化合物としては、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基を含有する化合物が好ましい。具体例としては、(メタ)アリル基を含有する化合物としては(メタ)アリルアルコール、(メタ)アクリロイルオキシ基を含有する化合物としては2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ(メタ)アクリレート等、エポキシ基を含有する化合物としてはグリシドール等が挙げられる。その中でも(メタ)アリルアルコールは特に

は、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の塩基性触媒が挙げられる。反応温度は、反応速度とも関係するが、少なくとも100℃以上が好ましい。さらに好ましくは200℃以上である。グラフト活性点の形成量は、反応体メタクリルイミド環構造含有重合体に対して0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上である。0.1重量%未満であれば実質的にグラフトの効果がみられないばかりか、その効果を向上するためにグラフト重合体の分子量を上げる必要があり、従って、成形性の向上を阻害する結果となる。

上記のようにメタクリルイミド環構造含有重合体 (A) にグラフト活性点を形成させた熱可塑性重合体 (B) の存在下に、グラフト可能な少なくとも一種以上のエチレン性単量体をグラフト重合して本発明のメタクリルイミド含有重合体を得られるが、グラフト可能なエチレン性単量体としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ含有(メタ)アクリル酸エステル、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル、ケ

イ素含有（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、
α-置換スチレン、ベンゼン環置換スチレン、
（メタ）アリロニトリル、無水マレイン酸、N-
置換マレインイミド、ブタジエン、プロピレン、
エチレン、ビニルアセテート、イソブレン、塩化
ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テ
トラフルオロエチレン、三フッ化プロピレン、イ
タコン酸、イタコンイミド、シトラコンイミド、
フマル酸ジエステル等を挙げることができる。

本発明のグラフト化したメタクリルイミド含有重合体を得る反応は溶媒の存在下または非存在下に行うことができる。溶媒を使用する場合、溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメトキシエタン等のグリム、ジグリム系溶媒、テトラヒドロフラン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ジメチルアセトアミド等が使用できる。溶媒を使用しない方法としては、オートクレーブ中、押出機中、またはニーダー中でグラフト活性点を有する熱可塑性重合体(B)を加熱溶融し、グラフト反

ル、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレンイトリル、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミドおよび2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤が挙げられ、これらのラジカル重合開始剤は単独または2種以上混合して使用できる。それらの使用量は単量体に対して0.0001~1重量%の範囲で選ばれる。

本発明のグラフト化せるメタクリルイミド含有重合体の分子量は、通常使用されるラジカル重合分子量調整剤により調整可能である。分子量調整剤としては、メルカプタン類が好ましく、メルカプタンの具体例としては、アルキル基または置換アルキル基を有する第一級、第二級、第三級メルカプタン、例えば、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-オクチル、*n*-ドデシル、*sec*-ブチル、*sec*-ドデシル、*tert*-ブチル等の脂肪族メルカプタン；フェニルメルカプタン、チオクレゾール、4-*tert*-ブチル-*o*-チオクレゾール等の芳香族メルカプタン；チオグリコール酸とそのエステル；エチレングリコール等の炭素数3〜18のメルカ

応を実施する方法が挙げられる。さらにまた、重合体(B)をグラフト可能なエチレン性単量体または溶媒に溶解後、エマルジョンまたはサスペンションの形態に変化させてグラフト重合を実施しても良い。

グラフト重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤が使用できる。ラジカル重合開始剤としてはアゾ系開始剤、過酸化化物開始剤等が挙げられるが、反応系の反応温度により適宜選択が可能である。たとえば、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジ-クミルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、ジ-tert-アミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、ベンゾイルペルオキシド、およびラウリルペルオキシドなどの有機過酸化化物、ならびにアゾビスイソブタノールジアセテート、1, 1'-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリ

ブタンが挙げられる。また、非メルカブタン分子
量調整剤としては、 β -テルビノーレン、テルビ
ノール及びアルキル置換1,4-シクロヘキサジ
エン等を挙げることができる。分子量調整剤の使用
量は、単量体に対して0~5重量%の範囲で選
ばれる。

本発明のグラフト化せるメタクリルイミド含有重合体のMI値(測定法後記)は0.01~100、好ましくは0.1~50の範囲のである。

本発明のグラフト化したメタクリルイミド含有重合体において、グラフトするエチレン性単量体の種類は、後にブレンドする他の熱可塑性重合体の種類によって決定される。例えば、後にブレンドする他の熱可塑性重合体が、アクリロニトリル／スチレン共重合体であれば、メタクリルイミド含有重合体へグラフトする単量体はアクリロニトリルとスチレンとの単量体組成物であることが好ましい。

グラフト化したメタクリルイミド含有重合体のグラフトした割合は、各種方法で測定できる。例

えば、上記のアクリロニトリル/スチレンからなる単量体組成物をメタクリルイミド環構造含有重合体へグラフトして得られた熱可塑性重合体を溶媒に溶解して、陰イオン交換樹脂を充填したカラムクロマトグラフィで該グラフト化したメタクリルイミド含有重合体を精製し、次いで、精製のグラフト率を核磁気共鳴スペクトルで測定することができる。このようにして得られた上記アクリロニトリル/スチレングラフトメタクリルイミド含有重合体のグラフト率は0.5~100%の範囲が好ましい。0.5%以下では、後のブレンド化に際し他の熱可塑性重合体との混和性に劣り、明確なグラフトによる効果を見出せない。一方、100%以上であると、後のブレンド化に際し他の熱可塑性重合体との混和性に優るものの、メタクリルイミド含有重合体が本来保持する良好な耐熱性が発揮し難い。

グラフト化したメタクリルイミド含有重合体と他の熱可塑性重合体とのブレンド量の割合は1:99~99:1の範囲、好ましくは、10:90~90:10

の範囲である。その割合は実質的に、ブレンドされた熱可塑性樹脂組成物に要求される物性により変わる。例えば、他の熱可塑性重合体がアクリロニトリル/スチレン共重合体である場合、ブレンドにより耐熱性を要求される熱可塑性樹脂組成物を得ようとすれば、アクリロニトリル/スチレンをグラフト化したメタクリルイミド含有重合体の量を増大することが必要である。逆に、耐熱性を望まない場合は、グラフト化したメタクリルイミド含有重合体の量を減少させることが可能である。

さらに、他の熱可塑性重合体は、少なくとも一種以上ブレンドしてもよい。例えば、アクリロニトリル/スチレンをグラフト化したメタクリルイミド含有重合体とアクリロニトリル/スチレン共重合体とブレンドする他にABS樹脂等を添加ブレンドして耐衝撃性の向上を図ることも可能である。

更にまた、耐熱性の一層の向上を望む場合、原料であるグラフト化しないメタクリルイミド環構造含有重合体(A)そのものを、上記グラフト化

したメタクリルイミド含有重合体と他の熱可塑性重合体との熱可塑性樹脂組成物にブレンドすることも可能である。

上記グラフト化したメタクリルイミド含有樹脂重合体とブレンドされる熱可塑性重合体としては、例えば、ブタジエン・スチレン・(メタ)アクリル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル系多層重合体、ブタジエン・スチレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム、ポリアミド、ポリアミド/ABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体)ブレンド体、エチレン・ビニルアセテート共重合体、スチレン・アクリロニトリル共重合体、ABS、スチレン・アクリロニトリル共重合体/(メタ)アクリル酸エステル系多層重合体ブレンド体、スチレン・アクリロニトリル共重合体/エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ブレンド体、 α メチルスチレン・アクリロニトリル共重合体、 α メチルスチレン・スチレン・アクリロニトリル共重合体、 α メチルスチレン・アクリル酸エステル共重合体、ポリカ

ーボネート、ポリカーボネート/ABSブレンド体、ポリカーボネート/エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ブレンド体、ポリカーボネート/(メタ)アクリル酸エステル系多層重合体ブレンド体、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/ポリカーボネートブレンド体、ポリブチレンテレフタレート/ABSブレンド体、ポリブチレンテレフタレート/エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ブレンド体、ポリブチレンテレフタレート/ポリテトラヒドロフランブレンド体、ポリビニルクロライド、ポリビニルクロライド/MBB(メタクリル酸メチル・ブタジエン・スチレン共重合体)ブレンド体、ポリビニルクロライド/ABSブレンド体、ポリビニルクロライド/(メタ)アクリレートブレンド体、塩素化ポリビニルクロライド、アクリロニトリル・(メタ)アクリレート共重合体/(メタ)アクリル酸エステル系多層重合体ブレンド体、アクリロニトリル・(メタ)アクリレート・スチレン共重合体、エピクロルヒドリン・ビスフェノールA共重合体、ポ

リエチレンテレフタレートまたは他のポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートグリコール変性体、ポリエチレンテレフタレートグリシジル変性体、ポリエチレンテレフタレート／ポリカーボネートブレンド体、ポリカプロラク톤、ポリアクリレート、ビスフェノールAとイソフタル酸および／またはテレフタル酸との共重合体、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアセタール、ポリスチレン、高衝撃性ポリスチレン、スチレン・無水マレイン酸共重合体、スチレン・マレインイミド共重合体、ポリオレフィン、ポリビニリデンフルオリド、ポリビニリデンフルオリド／(メタ)アクリル酸エステル系多層重合体ブレンド体、セルロース、ポリエチレンオキシド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエステル、ポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンオキシド／ポリスチレンブレンド体、ポリフェニレンオキシド／高衝撃性ポリスチレンブレンド体、ポリスル

フオン、ポリビニリデンクロライド、ポリビニリデンクロライド／(メタ)アクリロニトリルブレンド体、ポリビニリデンクロライド／(メタ)アクリル酸エステルブレンド体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリイミドを挙げることができる。

本発明のグラフト化したメタクリルイミド含有重合体と他の熱可塑性重合体とのブレンド体は、ガラス、カーボンまたはその他のファイバー、あるいはタルクまたは他の物質、ガラスまたは金属粒子のような粒状充填剤または補強剤を混入することによって変性することができる。グラフト化したメタクリルイミド含有重合体と他の熱可塑性重合体とのブレンド体の改質は、難燃剤、発泡剤、酸化防止剤、熱安定剤、顔料、艶消剤、潤滑油、帯電防止剤、伝導性物質、着色剤または紫外線吸収剤のような添加剤を組み入れることによって得ることができる。

(実施例)

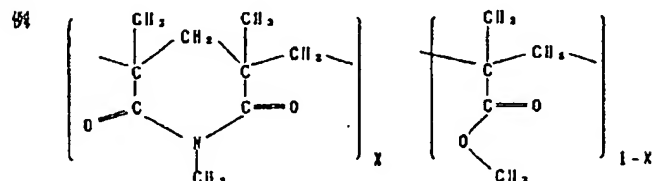
以下、参考例、実施例および比較例について、本発明を具体的に説明する。

実施例において使用される「部」及び「%」は全て重量部及び重量%である。

以下の参考例、実施例および比較例において重合体の物性測定は次の方法によって実施した。

- 1) 赤外線吸収スペクトルは、赤外線分光計(日立製作所 285型)を用い、KBrディスク法によって測定した。
- 2) 成形品の全光線透過率(%)は、ASTM D 1003法に従って測定した。試料は40×40×3mmの射出成形板を使用した。
- 3) 熱変形温度は、ASTM D 648に基づいて測定した。試料は1号ダンベル成形試片を使用した。
- 4) 重合体のイミド化量X(%)は、重合体の窒素含有量N(%)を元素分析(測定器:CHNコーダー MT-3、柳本製作所)により求め、下記式によって算出した。

式(1)においてR=メチル基の例



$$N(\%) = \frac{14X}{167 + (1-X)100} \times 100$$

- 5) 衝撃強度測定は、ASTM D 256に従って測定した。試料は1号ダンベル成形試片を使用した。
- 6) グラフト率の測定

グラフト化したメタクリルイミド含有重合体を溶媒(グラフトポリマーによって溶媒を変えるが、例えばメタクリル酸メチルグラフトの場合、トルエンを使用する。)に溶解し、陰イオン交換樹脂を使用したカラム精製を行い、最後にクロロホルムで流出させ、メタクリル酸メチルグラフト化したメタクリルイミド含有重合体を得た。得られた重合体をFT-NMRスペクトロメーター(JNM-GSX-400

錫日本電子)を使用し、TMS基準としd6-DMSO
溶媒で測定し、次式に従ってグラフト率を算出し
た。

$$\text{グラフト率}(\%) = \frac{\text{メタクリル酸メチル重合体の特性吸収値(エステル基)}}{\text{メタクリルイミド含有重合体の特性吸収値(イミド環)}} \times 100$$

7) 固有粘度の測定

重合体の固有粘度は、デロービショップ(Ducreaux-Bischoff)粘度計によって、クロロホルム溶媒により試料の各ポリマー濃度で測定し、下記方法に従って測定した。クロロホルム溶液の流動時間(t_s)とクロロホルムの流動時間(t_o)とを $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の温度で測定し、 t_s/t_o から重合体の各濃度の相対粘度 η_{rel} を求め、しかる後に、次式に従って算出した値を固有粘度とした。

$$\text{固有粘度} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

(式中Cは、溶媒100mlあたりのポリマーのg数)

8) 重合体の熔融流動性の測定

重合体の熔融流動性は、メルトインデックス値

を使用した。メルトインデックスは、ASTM D 1238に従って測定した。(260℃、荷重10kgで10分間当たりの流動量g数をMI値(メルトインデックス値)とした。

参考例1 N-メチルメタクリルイミド含有重合体の調製

バドルスパイラル攪拌機、圧力計、試料注入容器、ジャケット加熱器を備えた10L容の反応器内に、メタクリル酸メチル重合体(アクリベットVH(商標)、三菱レイヨン㈱ 固有粘度0.51)

100部とトルエン90部、メタノール10部を入れ十分窒素置換した後、230℃に昇温攪拌して該重合体を溶解させた。次いで230℃の温度において、試薬注入容器からメチルアミン21.7部(0.7モル比)をメタノール50%溶液として後、反応器内に添加して内圧60kg/cm²ゲージ圧で2時間反応させた。反応終了後、生成したメタクリルイミド含有重合体溶液をメタノールで再沈殿した後、ろ別し、110℃減圧乾燥機中で乾燥し、白色粉状重合体を得た。この得られた重合体の赤外吸収ス

ペクトルを測定したところ、波数1720cm⁻¹、1663cm⁻¹、及び750cm⁻¹にメタクリルイミド含有重合体特有の吸収がみられ、該メタクリルイミド含有重合体であると確認した。結果を下記に示す。

固有粘度: 0.43
全光線透過率(%): 92
MI値(g/10分): 5.5
HDT(℃): 145
イミド化量(%): 72

参考例2~4 メタクリルイミド含有重合体の調製

参考例1と同様の方法により、各種メタクリルイミド含有重合体を調製した。但し、イミド化剤および/またはその量を変えた。参考例1を含めて結果を表-1に示す。

表-1

参考例	PMMA量(部)	イミド化剤		MI(g/10分)	HDT(℃)	イミド化量(%)	固有粘度	全光線透過率(%)
		種	部					
1	100	メチルアミン	21.7	5.5	145	72	0.43	92
2	100	メチルアミン	26	2.5	160	90	0.40	92
3	100	アミン	10	3.0	152	51	0.48	89
4	100	アミン	20	1.0	198	72	0.43	89

参考例5 メタクリルイミド含有重合体上へのグラフト活性点の形成

バドルスパイラル攪拌機、圧力計、試料注入容器、ジャケット加熱器を備えた10L容反応器内に、参考例1で得られた該メタクリルイミド含有重合体100部とトルエン65部、アリルアルコール28部を仕込み、十分窒素置換した後200℃で加熱溶解した。次いで、200℃の温度において、試料注入容器からトリメチルアミン2部、トルエン5部からなる混合溶液を添加して、内圧40kg/cm²ゲージ圧で2時間反応させた。反応終了後、生成したアリル基を保持したメタクリルイミド含有

重合体溶液をメタノールで再沈殿して、ろ別し100℃で減圧乾燥し白色粉状重合体を得た。得られたグラフト活性点保持メタクリルイミド含有重合体の物性を下記に示す。

固有粘度： 0.43
全光線透過率(%)： 92
MI値(g/10分)： 6.0
アリル基含有量(%)： 5.5

ここで、アリル基含有量は次のようにして求めた。すなわち、得られたアリル基グラフト活性点保持メタクリルイミド含有重合体を、FT-NMRスペクトロメーター(JNM-GSX-400 株式会社日本電子)により、TMS基準、クロロホルム溶媒で測定した。得られたスペクトルよりアリル基($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$)のプロトン積分値と該メタクリルイミド含有重合体のイミド環($\text{N}-\text{CH}_2$)のプロトン積分値との比によりアリル基含有量を求めた。ここでアリル基含有量は対メタクリルイミド含有重合体とした。

持したメタクリルイミド含有重合体 100部、トルエン80部、メタノール20部を仕込み、80℃で加熱攪拌して溶解した。メタクリル酸メチル50部、ベンゾイルペルオキシド0.05部、n-オクチルメルカプタン0.1部の組成からなる混合溶液を試料注入容器に仕込み、上記の80℃に加熱された反応器内を攪拌しながら60分要して上記単量体混合液を添加し、アリル基グラフト活性点保持メタクリルイミド含有重合体存在下でグラフト重合した。添加終了後、180分加熱攪拌して反応終了とした。生成したグラフト重合体反応液をメタノールで再沈殿して後、ろ別し、80℃で減圧乾燥し、白色粉状重合体を得た。重合転化率をガスクロマトグラフィで測定したところ92%であった。得られたメタクリル酸メチル重合体グラフトメタクリルイミド含有重合体の物性を下記に示す。

固有粘度： 0.53
全光線透過率(%)： 92
MI値(g/10分)： 8.7

参考例6～8 メタクリルイミド含有重合体上へのグラフト活性点の形成

参考例5と全く同様の方法で、参考例2、3、4で得られたメタクリルイミド含有重合体を使用してグラフト活性点を形成した。結果をまとめて、参考例5を含めて表-2に示す。

表-2

参考例	メタクリルイミド重合体	固有粘度	全光線透過率(%)	MI値(g/10分)	アリル基含有量(%)
5	参考例1	0.43	92	6.0	5.5
6	参考例2	0.40	92	3.0	6.0
7	参考例3	0.48	88	3.5	6.0
8	参考例4	0.43	88	1.5	8.0

実施例1

メタクリル酸メチル重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体

パドルスバイラル攪拌機、冷却管、試料注入容器、ジャケット加熱器を備えた10L容反応器内に、参考例5で得られたアリル基グラフト活性点を保

HDT(℃)： 130

グラフト率(%)： 22

生成重合体は耐熱性に優れた成形性良好なメタクリル酸メチルグラフトメタクリルイミド含有重合体であった。

実施例2

スチレン/アクリロニトリル共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体

スクリュウ型攪拌機、冷却管、試料注入容器、ジャケット加熱器を備えた10L容反応器内に、脱イオン処理した水200部、部分ケン化ポリビニルアルコール(ケン化度50% 日本合成化学製)0.01部、硫酸ナトリウム0.1部を溶解して後、参考例5で得られたアリル基グラフト活性点を保持したメタクリルイミド含有重合体50部を、スチレン37部、アクリロニトリル13部、ベンゾイルペルオキシド0.05部、n-オクチルメルカプタン0.1部に溶解した溶液を試料注入容器に仕込み、上記反応器内を十分攪拌しながらこの溶液を添加した。添加後、攪拌しながら80℃に加熱して後、

2時間攪拌保持して懸濁重合を終了した。得られた反応液中には、約1mm径のビーズ状重合体が生成しており、これを100℃で乾燥した。重合転化率は95%であった。

得られたスチレン/アクリロニトリル共重合体グラフトメタクリルイミド含有重合体の物性を下記に示す。

固有粘度：	0.55
全光線透過率(%)：	90
MI値(g/10分)：	13.0
HDT(℃)：	125
グラフト率(%)：	30

生成重合体は耐熱性に優れた、良好な成形性を保持したスチレン/アクリロニトリル共重合体グラフトメタクリルイミド含有重合体であった。

実施例3

スチレン重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体

脱イオン水 200部、ラウリル硫酸ナトリウム 2部を溶解した溶液と、参考例5で得られたアリル

基グラフト活性点を保持したメタクリルイミド含有重合体 50部をスチレン 50部、ベンゾイルペルオキシド 0.05部、n-オクチルメルカプタン 0.1部に溶解した溶液とを混合し、ホモミキサーを使用し10000rpmで乳化分散した後、スクリュウ型攪拌機、冷却管、ジャケット加熱器を備えた反応器内に仕込み、反応器内を十分攪拌しながら、80℃に加熱し、120分攪拌して乳化重合を終了した。得られた乳化ラテックスに凝固剤として塩化カルシューム水溶液を加えて反応生成物を取り出し、100℃で減圧乾燥した。重合転化率は99%であった。得られたスチレン重合体グラフトメタクリルイミド含有重合体の物性を下記に示す。

固有粘度：	0.55
全光線透過率(%)：	90
MI値(g/10分)：	15
HDT(℃)：	122
グラフト率(%)：	35

生成重合体は耐熱性に優れた、良好な成形性を保持したスチレン重合体グラフトメタクリルイミド含有重合体であった。

ド含有重合体であった。

実施例4～9

各種重合体のグラフト化メタクリルイミド含有重合体

参考例5で得られたアリル基グラフト活性点を保持したメタクリルイミド含有重合体の存在下に、下記の各種単量体を実施例1と同様の方法でグラフト重合し、グラフト化メタクリルイミド含有重合体を製造した。結果をまとめて下記表-3に示す。

表-3

実施例	単量体の種類、量(部)及び量比	参考例5のメタクリルイミド含有重合体(部)	MI値(g/10分)	HDT(℃)	グラフト率(%)
1	メタクリル 酸メチル 50	100	8.7	130	22
2	スチレン/アクリロニトリル 37/13	50	13.0	125	30
3	スチレン 50	50	15.0	122	35
4	αメチルスチレン/アクリロニトリル 25/25	100	6.5	135	25
5	スチレン/無水マレイン酸 40/10	100	5.5	135	30
6	塩化ビニリデン 50	100	6.0	135	30
7	スチレン/グリクオールメタクリレート 47/3	100	11.0	132	33
8	塩化ビニル 50	100	8.5	126	25
9	メタクリル 酸メチル/フェニルマレインイミド 48/2	100	6.5	133	23

実施例10～18

各種重合体のグラフト化メタクリルイミド含有重合体

参考例6で得られたアリル基グラフト活性点を保持したメタクリルイミド含有重合体の存在下に、

下記の各種単量体を実施例 1 と同様の方法でグラフト重合し、グラフト化メタクリルイミド含有重合体を製造した。結果をまとめて下記表-4 に示す。

表-4

実施例	単量体の種類、量 (部) 及び量比	参考例 6 の メタクリルイミド含有 重合体 (部)	MI 値 (g/10 分)	HDT (℃)	グラフト率 (%)
10	メタクリル 酸メチル 50、	100	6.0	145	20
11	スチレン/アクリロニトリル 37/13	50	7.5	140	26
12	スチレン 50	50	7.8	137	30
13	α -メチルスチレン/アクリロニ トリル 25/25	100	4.5	150	24
14	スチレン/ 無水マレイン酸 40/10	100	4.5	150	25
15	塩化ビニル 50	100	3.9	150	25
16	スチレン/グリシジルメタクリレ ート 47/3	100	5.5	147	30
17	塩化ビニル 50	100	7.8	141	22
18	メタクリル 酸メチル/フェニル マレインイミド 48/2	100	5.3	148	20

ルイミド含有重合体との混合物の物性を下記に示す。

固有粘度： 0.52
全光線透過率 (%)： 20
MI 値 (g/10 分)： 8.0
HDT (℃)： 128
グラフト率 (%)： 0

上記混合物は耐熱性に優れたものの白色不透明なメタクリル酸メチル重合体とメタクリルイミド含有重合体との混合体であった。

比較例 2

スチレン/アクリロニトリル共重合体とメタクリルイミド含有重合体との混合体

スクリュウ型攪拌機、冷却管、試料注入容器、ジャケット加熱器を備えた 10 L 容反応器内に、脱イオン処理した水 200 部、部分ケン化ポリビニルアルコール (ケン化度 50 % 關日本合成化学製) 0.01 部、硫酸ナトリウム 0.1 部を溶解して後、参考例 1 で得られたメタクリルイミド含有重合体 50 部を、スチレン 37 部、アクリロニトリル

比較例 1

メタクリル酸メチル重合体とメタクリルイミド含有重合体との混合体

パドルスパイラル攪拌機、冷却管、試料注入容器、ジャケット加熱器を備えた 10 L 容反応器内に、参考例 1 で得られたメタクリルイミド含有重合体 100 部、トルエン 80 部、メタノール 20 部を仕込み 80℃ で加熱攪拌して溶解した。メタクリル酸メチル 50 部、ベンゾイルペルオキシド 0.05 部、*n*-オクチルメルカプタン 0.1 部の組成からなる混合溶液を試料注入容器に仕込み、上記の 80℃ に加熱された反応器内を攪拌しながら 60 分要して上記単量体混合液を添加しメタクリルイミド含有重合体存在下でグラフト重合した。添加終了後、180 分加熱攪拌して反応を終了せしめた。生成した反応溶液をメタノールで再沈殿して後、ろ別し、80℃ 減圧乾燥し、白色粉状重合体を得た。重合転化率をガスクロマトグラフィで測定したところ 90 % であった。

得られたメタクリル酸メチル重合体とメタクリ

ル 13 部、ベンゾイルペルオキシド 0.05 部、*n*-オクチルメルカプタン 0.1 部に溶解した溶液を試料注入容器に仕込み、上記反応器内を十分攪拌しながらこの溶液を添加した。添加後、攪拌しながら 80℃ に加熱して後、2 時間攪拌保持して懸濁重合を終了した。得られた反応液中には、約 1 mm 径のビーズ状重合体であり、100℃ で乾燥した。重合転化率は 95 % であった。

得られたスチレン/アクリロニトリル共重合体とメタクリルイミド含有重合体との混合体の物性を下記に示す。

固有粘度： 0.53
全光線透過率 (%)： 15
MI 値 (g/10 分)： 15.0
HDT (℃)： 122
グラフト率 (%)： 0

上記混合物は、耐熱性に優れたものの白色不透明なスチレン/アクリロニトリル共重合体とメタクリルイミド含有重合体との混合体であった。

比較例 3

スチレン重合体とメタクリルイミド含有重合体との混合体

脱イオン水 200部、ラウリル硫酸ナトリウム 2部を溶解した溶液と、参考例 1 で得られたメタクリルイミド含有重合体 50部をスチレン 50部、ベンゾイルペルオキシド 0.05部、n-オクチルメルカプタン 0.1部に溶解した溶液とを混合し、ホモミキサーを使用し 10000rpm で乳化分散した後、スクリュウ型攪拌機、冷却管、ジャケット加熱器を備えた反応器内に仕込み、反応器内を十分攪拌しながら、80℃に加熱し 120分攪拌して乳化重合を終了した。得られた乳化ラテックスに凝固剤として塩化カルシウム水溶液を加えて反応生成物を取り出し、100℃で減圧乾燥した。重合転化率は 98% であった。

得られたスチレン重合体とメタクリルイミド含有重合体との混合体の物性を下記に示す。

固有粘度： 0.53

全光線透過率 (%)： 19

MI 値 (g/10分)： 13

HDT (℃)： 120

グラフト率 (%)： 0

上記混合物は、耐熱性に優れたものの白色不透明なスチレン重合体とメタクリルイミド含有重合体との混合体であった。

実施例 19

実施例 11 で得られたスチレン・アクリロニトリル共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とスチレン・アクリロニトリル共重合体（セビアン-N、ダイセル化学工業製）との 70/30 のブレンド比の混合物を、一軸ペント式押出機（シリンダー温度 280℃、ダイス温度 270℃）で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 35% であった。表-5 に結果をまとめて示す。

実施例 20

実施例 19 と同様に、実施例 11 で得られたス

チレン・アクリロニトリル共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体と ABS 樹脂（ブタジエン 60 部にスチレン/アクリロニトリル（70/30 の重量比）40 部をグラフト共重合して得られた樹脂）との 70/30 のブレンド比の混合物を、一軸ペント式押出機（シリンダー温度 280℃、ダイス温度 270℃）で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 35% であり、ABS 樹脂量は 30% である。表-5 に結果をまとめて示す。

比較例 4

参考例 2 で得られたメタクリルイミド含有重合体とスチレン・アクリロニトリル共重合体（セビアン-N、ダイセル化学工業製）との 35/65 のブレンド比の混合物を、一軸ペント式押出機械で混練押出してペレット化した。射出成形して、このブレンド体の物性を評価した。表-5 に結果をまとめて示す。

比較例 5

参考例 2 で得られたメタクリルイミド含有重合体と実施例 20 で使用した ABS 樹脂と実施例 19 で使用したスチレン・アクリロニトリル共重合体との 35/30/35 のブレンド比の混合物を、押出機で混練押出した、ペレット化した。射出成形して、このブレンド体の物性を評価した。表-5 に結果をまとめて示す。

表-5

実施例 及び 比較例	組 成 (部)			HDT (℃)	アイソット 衝撃強度 (kg・cm /cd)	流動性 MI 値 (g/10 分)
	メタクリルイミド 重合体 成分	グラフト 成 分	他の熱可塑性重合体 成 分			
実施例 19	35	スチレン・アクリロ ニトリル 35	スチレン・アクリロニ トリル共重合体 30	115	3.0	15
実施例 20	35	スチレン・アクリロ ニトリル 35	ABS 30	102	35	22
比較例 4	35		スチレン・アクリロニ トリル共重合体 65	112	2.0	10
比較例 5	35		スチレン・アクリロニ トリル共重合体 35 ABS 30	98	25	17

実施例 19 は比較例 4 に比べ、流動性に優れ、良好な相溶混和性に優れている。また、実施例 20 は比較例 5 に比べ衝撃強度に優れ、良好な相溶混和性に優れている。

実施例 21

実施例 10 で得られたメタクリル酸メチル重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とメタクリル酸メチル重合体（アクリベット V H、三菱レイヨン製）との 60/40 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機（シリンダー温度 280℃、ダイス温度 270℃）で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 40% であった。表-6 に結果をまとめて示す。

実施例 22

実施例 21 と同様に、実施例 10 で得られたメタクリル酸メチル重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体と（メタ）アクリル酸エステル系多層重合体（アクリル酸メチル・スチレン（80/

20）ゴム重合体 60 部にメタクリル酸メチル 40 部をグラフト重合した樹脂重合体）との 60/40 のブレンド比の混合物を一軸ベント式押出機（シリンダー温度 280℃、ダイス温度 270℃）で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 40% であり、（メタ）アクリル酸エステル系多層重合体量は 40% である。表-6 に結果をまとめて示す。

比較例 6

参考例 2 で得られたメタクリルイミド含有重合体とメタクリル酸メチル共重合体（三菱レイヨン製）との 40/60 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出してペレット化した。射出成形して、このブレンド体の物性を評価した。表-6 に結果をまとめて示す。

比較例 7

参考例 2 で得られたメタクリルイミド含有重合体と実施例 22 で使用した（メタ）アクリル酸系

多層重合体とメタクリル酸メチル重合体との 40/20/40 のブレンド比の混合物を、押出機で混練押出した、ペレット化した。射出成形して、このブレンド体の物性を評価した。表-6 に結果をまとめて示す。

表-6

実施例 及び 比較例	組 成 (部)			HDT (°C)	1/2 軸 衝撃 強度 (kg・cm ² /cm ²)	全光 透過率 (%)
	メタクリル 重合体 成分	グラフト 成 分	他の熱可塑性重合体 成 分			
実施例 21	40	MMA 20	PMMA 40	120	2.0	91
実施例 22	40	MMA 20	(メタ)アクリル多層 重合体 40	111	7.0	90
比較例 6	40		PMMA 40	119	1.5	53 白濁
比較例 7	40		PMMA 20 (メタ)アクリル多層 重合体 20	110	2.5	50 白濁

実施例 21 は比較例 6 に比べ、透明性に優れ、良好な相溶混和性に優れている。また、実施例

22 は比較例 7 に比べ衝撃強度に優れ、良好な相溶混和性に優れている。

実施例 23

実施例 12 で得られたスチレン重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とスチレン重合体（ダイヤレックス HP-77 三菱モンサント製）との 70/30 のブレンド比混合物を、一軸ベント式押出機（シリンダー温度 280℃、ダイス温度 270℃）で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して、該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は、35% であった。表-7 に結果をまとめて示す。

実施例 24

実施例 23 と同様に、実施例 12 で得られたスチレン重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体と高衝撃性ポリスチレン（ダイヤレックス HT-60 三菱モンサント製）との 70/30 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機（シリンダー温度 280℃、ダイス温度 270℃）で混練押出して、

ペレット化した。得られたペレット体を1号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は35%であり、ハイインパクトポリスチレン樹脂量は30%である。表-7に結果をまとめて示す。

実施例 2 5

実施例 2 3 と同様に、実施例 1 2 で得られたスチレン重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体と変性ポリフェニレンオキサイド（ノニル731J エンジニアリングラック特製）との70/30のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機（シリンダー温度 280℃、ダイス温度 270℃）で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を1号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は35%であり、変性ポリフェニレンオキサイド樹脂量は30%である。表-7に結果をまとめて示す。

を評価した。表-7に結果をまとめて示す。

表-7

実施例 及び 比較例	組 成 (部)			HDT (℃)	アイソット 強度 (kg/cm ²)	流動性 値 (g/10分)
	メタクリルイミド 重合体 成分	グラフト 成分	他の熱可塑性重合体 成分			
実施例 2 3	35	St 35	PSI 30	105	2.0	25
実施例 2 4	35	St 35	高衝撃性ポリスチレン 30	90	10	30
実施例 2 5	35	St 35	変性ポリフェニレンオキサイド 30	135	8.5	5.5
比較例 8	35		PSI 65	104	1.5	20
比較例 9	35		PSI 高衝撃性ポリスチレン 35 30	87	6	24
比較例 1 0	35		PSI 変性ポリフェニレンオキサイド 35 30	133	5	3.0

実施例 2 3 は比較例 8 に比べ、流動性に優れている。また、実施例 24、25 は比較例 9、10 に比

比較例 8

参考例 2 で得られたメタクリルイミド含有重合体とスチレン重合体（ダイヤレックス HF-77 三菱モンサント特製）との35/65のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出してペレット化した。射出成形して、このブレンド体の物性を評価した。表-7に結果をまとめて示す。

比較例 9

参考例 2 で得られたメタクリルイミド含有重合体と上記スチレン重合体と上記ハイインパクトポリスチレン樹脂との35/35/30のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出してペレット化した。射出成形して、このブレンド体の物性を評価した。表-7に結果をまとめて示す。

比較例 1 0

参考例 2 で得られたメタクリルイミド含有重合体と上記スチレン重合体と上記変性ポリフェニレンオキサイドとの35/35/30のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出してペレット化した。射出成形して、このブレンド体の物性

ベ衝撃強度に優れ、良好な相溶混和性に優れている。

実施例 2 6

実施例 1 6 で得られたスチレン・グリシジルメタクリレート共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とポリブチレンテレフタレート（タフベット PBT H-1000 三菱レイヨン特製）との60/40のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機（シリンダー温度 280℃、ダイス温度 270℃）で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を1号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は40%であり、ポリブチレンテレフタレート樹脂量は40%である。表-8に結果をまとめて示す。

実施例 2 7

実施例 1 6 で得られたスチレン・グリシジルメタクリレート共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とポリエチレンテレフタレート（バイエル社製 ポカン B1505）との60/40のブレン

ド比の混合物を、一軸ベント式押出機（シリンダー温度 280℃、ダイス温度 270℃）で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を1号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は40%であり、ポリエチレンテレフタレート樹脂量は40%である。表-8に結果をまとめて示す。

実施例 2 8

実施例 1 6 で得られたスチレン・グリシジルメタクリレート共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とポリアリレート（Uポリマー U-100 ユニチカ特製 I）との60/40のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機（シリンダー温度 280℃、ダイス温度 270℃）で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を1号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は40%であり、ポリアリレート樹脂量は40%である。表-8に結果をまとめて示す。

比較例 1 3

参考例 2 で得られたメタクリルイミド含有重合体と比較例 1 1 で用いたスチレン・グリシジルメタクリレート共重合体と前記ポリアリレート樹脂との40/20/40のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出してペレット化した。射出成形して、このブレンド体の物性を評価した。表-8に結果をまとめて示す。

比較例 1 1

参考例 2 で得られたメタクリルイミド含有重合体とスチレン・グリシジルメタクリレート共重合体（スチレン94部、グリシジルメタクリレート6部をベンゾイルペルオキシド0.1% n-オクチルメルカプタン0.2%使用して80℃でラジカル共重合して得られた共重合体）と前記ポリブチレンテレフタレート樹脂との40/20/40のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出してペレット化した。射出成形して、このブレンド体の物性を評価した。表-8に結果をまとめて示す。

比較例 1 2

参考例 2 で得られたメタクリルイミド含有重合体と比較例 1 で用いたスチレン・グリシジルメタクリレート共重合体と前記ポリエチレンテレフタレート樹脂との40/20/40のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出してペレット化した。射出成形して、このブレンド体の物性を評価した。表-8に結果をまとめて示す。

表-8

実施例 及び 比較例	組 成 (部)			HDT (℃)	アイゾット 衝撃度 (kg・cm /cd)	流動性 H値 (g/10 分)
	メタクリルイミド 重合体 成分	グラフト 成 分	他の熱可塑性重合体 成 分			
実施例 2 6	40	St・GMA 20	PBT 40	100	3	22
実施例 2 7	40	St・GMA 20	PBT 40	112	3	17
実施例 2 8	40	St・GMA 20	ポリアリレート 40	155	10	4.0
比較例 1 1	40		(St・GMA) 共重合体 20 PBT 20	93	1.5	17
比較例 1 2	40		(St・GMA) 共重合体 20 PET 20	100	1.5	13
比較例 1 3	40		(St・GMA) 共重合体 20 ポリアリレート 20	145	6	1.0

実施例26、27、28は、比較例11、12、13と比較して耐熱性、流動性、衝撃強度に優れている。

(St/GMA)：スチレン・グリシジルメタクリレート

ト共重合体

P B T : ポリブチレンテレフタレート樹脂

P E T : ポリエチレンテレフタレート樹脂

実施例 2 9

実施例 1 4 で得られたスチレン・無水マレイン酸共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とナイロン 6・6 (ザイテル 101、デュボン社製) との 60/40 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機 (シリンダー温度 280℃、ダイス温度 270℃) で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 40% であり、ナイロン 6・6 樹脂量は 40% である。表-9 に結果をまとめて示す。

実施例 3 0

実施例 1 4 で得られたスチレン・無水マレイン酸共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とナイロン 6 (U B E ナイロン 1013B 宇部興産製) との 60/40 のブレンド比の混合物を、一

軸ベント式押出機 (シリンダー温度 280℃、ダイス温度 270℃) で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 40% であり、ナイロン 6 樹脂量は 40% である。表-9 に結果をまとめて示す。

実施例 3 1

実施例 1 0 で得られたメタクリル酸メチル重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体と塩化ビニルコンパウンド (下記詳細説明) と M B S 改質剤 (下記詳細説明) との 30/60/10 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機 (シリンダー温度 200℃、ダイス温度 180℃) で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 20% である。結果をまとめて表-9 に示す。

塩化ビニルコンパウンド	49 塩化ビニル (三菱化成工業製 重合度 1100)	92 部
	モノスチレン 酸ラジカル	3
	アクリル酸ブチル-スチレン-メタクリル酸メチル 共重合体	1
	ジ-(メチル)ビス-S-S-銅メタクリル 酢酸アセチル	4
		100 部
M B S 改質剤	ブタジエン (60 部) - スチレン (10 部) - メタクリル 酸メチル (15 部) - スチレン (15 部) からなるグラフト共重合体	

実施例 3 2

実施例 1 7 で得られた塩化ビニル重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体と塩化ビニルコンパウンドと M B S 改質剤との 30/60/10 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機 (シリンダー温度 200℃、ダイス温度 180℃) で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 20% である。結果をまとめて表-9 に示す。

実施例 3 3

実施例 1 0 で得られたメタクリル酸メチル重合

体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とフッ化ビニリデン重合体 (カイナー 720 ベンウォルト社製) との 60/40 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出して、ペレット化した。得られたペレットを 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 40%、フッ化ビニリデン重合体量は 40% である。結果をまとめて表-9 に示す。

実施例 3 4

実施例 1 6 で得られたスチレン・グリシジルメタクリレート共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とポリアミドイミド樹脂 (トーロン 4203L、三菱化成工業製) との 60/40 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 40%、ポリアミドイミド樹脂重合体は 40% である。結果をまとめて表-9 に

示す。

実施例 3 5

実施例 1 6 で得られたスチレン・グリシジルメタクリレート共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とポリスルホン樹脂（マーテル ポリスルホン P-1700、日産化学工業製）との 60/40 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 40%、ポリスルホン樹脂重合体は 40% である。結果をまとめて表-9 に示す。

実施例 3 6

実施例 1 6 で得られたスチレン・グリシジルメタクリレート共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とポリエーテルエーテルケトン樹脂（PEEK ナチュラル、アイシーアイジャパン社製）との 60/40 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出して、ペレット化した。得ら

れたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 40%、ポリエーテルスルホン重合体は 40% である。結果をまとめて表-9 に示す。

実施例 3 9

実施例 1 2 で得られたスチレン重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とポリカーボネート樹脂（ユーピロン S-2000、三菱瓦斯化学製）との 60/40 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 30%、ポリカーボネート樹脂は 40% である。結果をまとめて表-9 に示す。

れたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 40%、ポリエーテルエーテルケトン樹脂重合体は 40% である。結果をまとめて表-9 に示す。

実施例 3 7

実施例 1 6 で得られたスチレン・グリシジルメタクリレート共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とポリエーテルイミド樹脂（ウルテム 1000、ジェネラル エレクトリック社製）との 60/40 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 40%、ポリエーテルイミド樹脂重合体は 40% である。結果をまとめて表-9 に示す。

実施例 3 8

実施例 1 6 で得られたスチレン・グリシジルメタクリレート共重合体グラフト化メタクリルイミ

実施例 4 0

実施例 1 1 で得られたスチレン・アクリロニトリル共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とポリカーボネート樹脂（実施例 3 9 使用）と ABS 樹脂（実施例 2 0 使用）との 60/20/20 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は 30%、ポリカーボネート樹脂 20%、ABS 樹脂 20% である。結果をまとめて表-9 に示す。

実施例 4 1

実施例 1 4 で得られたスチレン・無水マレイン酸共重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体とナイロン 6・6 樹脂（実施例 2 9 使用）とゴム強化変性ポリオレフィン樹脂（タフマー MP-680、三井石油化学製）との 60/20/20 のブレンド比の混合物を、一軸ベント式押出機で混練押出して、ペレット化した。得られたペレット体を 1 号ダン

ベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は40%、ナイロン6・6樹脂20%、変性ポリオレフィン樹脂20%である。結果をまとめて表-9に示す。

実施例42

実施例10で得られたメタクリル酸メチル重合体グラフト化メタクリルイミド含有重合体と(メタ)アクリル酸エステル系多層重合体(下記詳細説明)との60/40のブレンド比の混合物を、一軸ペント式押出機で混練押出して、ペレット化した。得られたペレットを1号ダンベル試片に射出成形して該樹脂組成物の物性を測定した。この樹脂組成物中のメタクリルイミド含有重合体量は40%、(メタ)アクリル酸エステル系多層重合体は40%である。結果をまとめて表-9に示す。

(メタ)アクリル酸エステル系多層重合体 (メタ)アクリレート(50部)-(メタ)アクリレート・メタクリル酸メチル=10/5部)-(メタ)アクリレート・メタクリル酸メチル=5/10部)-メタクリル酸メチル20部からなる熱可

比較例14~25

比較のために、実施例29~42においてグラフト化メタクリルイミド含有重合体にブレンドした他の熱可塑性重合体の特性をまとめて表-9に示す。

表-9

実施例 比較例	メタクリル イミド成分 (部)	グラフト 成分 (部)	他の熱可塑性重合体 (部)	HDT (℃)	アイソット 衝撃強度 (kg/cm ² /cd)	流動性 MI値 (g/10分)
29	40	St・Manh 20	ナイロン 66 40	110	2	10 ⁺
比14	—	—	ナイロン 66	70	4.0	15 ⁺
30	40	同上 20	ナイロン 6 40	105	3	12
比15	—	—	ナイロン 6	60	6.0	30
31	20	HMA 10	PVC1 60 MBS 10	80	25 ⁺	15 ⁺
32	20	VCI 10	PVC1 60 MBS 10	82	20	20 ⁺
比16	—	—	PVC1 60 MBS 10	60	27	22 ⁺
比17	—	—	PVC1 90 MBS 10	65	25	20 ⁺
33	40	HMA 20	PVdF 40	125	10	17
比18	—	—	PVdF	90	15	25
34	40	St・GMA 20	ポリアミドイミド 40	200	3	2.0
比19	—	—	ポリアミドイミド	270	3	*3
35	40	同上 20	ポリスルフォン 40	160	5	2.5
比20	—	—	ポリスルフォン	175	7	*3
36	40	同上 20	ポリエーテルエーテルケトン 40	145	5	5.0
比21	—	—	ポリエーテルエーテルケトン	155	6	*3

表-9 (続き)

実施例 比較例	メタクリル イミド成分 (部)	グラフト 成 (部)	他の熱可塑性重合体 (部)	H D T (℃)	アイゾット 衝撃強度 (kg/cm ² /cd)	流動性 M-I 値 (g/10分)
37	40	St・GMA 20	ポリエーテルイミド 40	165	3	2.0
比22	—	—	ポリエーテルイミド	200	3	*3
38	40	同上 20	ポリエーテルスルホン 40	160	5	2.5
比23	—	—	ポリエーテルスルホン	185	7	*3
39	30	St 30	ポリカーボネート 40	137	45	13
比24	—	—	ポリカーボネート	135	80	8.5
40	30	St・An 30	ポリカーボネート 20 A B S 20	130	35	15
41	40	St・Manh 20	ナイロン66 20 変性ポリオレフィン 20	110	17	15
42	40	MMA 20	(メタ)アクリル酸エステル系多層重合体 40	109	5.0	10
比25	—	—	(メタ)アクリル酸エステル系多層重合体	70	7.0	30

St・Manh スチレン・無水マレイン酸共重合体グラフト化

PVC1

ポリビニルクロリド 樹脂組成物

MMA メタクリル 酸メチル 重合体グラフト化

PVdF

ポリビニルジフルオライド樹脂

VCl 塩化ビニル重合体グラフト化

変性ポリオレフィン

ゴム強化変性ポリオレフィン 樹脂

St・GMA スチレン・グリシジルメタクリレート 共重合体グラフト化

* 1 : 270℃, 10kg荷重で測定した。

* 2 : 200℃, 10kg荷重で測定した。

* 3 : 流動せず。

表-9に示されるように、実施例29～42は、比較例14～25と比べ、耐熱性(HDT)、機械強度(アイゾット衝撃強度)、成形性(流動性)に優れたバランスを保持したメタクリルイミド含有樹脂組成物である。

(発明の効果)

本発明のグラフト化せるメタクリルイミド含有重合体は、グラフトするエチレン性単量体を選ぶことによって、他の熱可塑性重合体との相溶性または混和性に優れたものとなる。このグラフト化せるメタクリルイミド含有重合体と他の熱可塑性重合体とのブレンド体は、メタクリルイミド含有重合体が本来保持する優れた耐熱性、耐候性、機械的性質及び成形性等を保持し、更に他種重合体の特徴を加味した熱可塑性樹脂組成物である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.